

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织  
国际局



(43) 国际公布日:  
2004年2月12日(12.02.2004)

PCT

(10) 国际公布号:  
WO 2004/013219 A1

- (51) 国际分类号<sup>7</sup>: C08L 5/08, C09K 5/16, C02F 1/62, 11/14, B09B 3/00, B09C 1/02
- (21) 国际申请号: PCT/CN2003/000589
- (22) 国际申请日: 2003年7月23日(23.07.2003)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权: 02125605.5 2002年7月24日(24.07.2002) CN
- (71) 申请人(对除美国以外的所有指定国): 山东美林亚生物科技有限公司(SHANDONG MEILINYA BIOTECH CO. LTD.) [CN/CN]; 中国山东省济南市甸柳新村3区12号, Shandong 250014 (CN).
- (72) 发明人;及
- (75) 发明人/申请人(仅对美国): 任启生(REN, Qisheng) [CN/CN]; 宋新荣(SONG, Xinrong) [CN/CN]; 李健青(LI, Jianqing) [CN/CN]; 马锐(MA, Rui) [CN/CN]; 梅宗福(MEI, Zongfu) [CN/CN]; 马新云(MA, Xinyun) [CN/CN]; 中国北京市北纬路禄长街头条4号, Beijing 100050 (CN).
- (74) 代理人: 北京纪凯知识产权代理有限公司(JEEKAI & PARTNERS); 中国北京市西城区宣武门西大街甲129号金隅大厦602室, Beijing 100031 (CN).
- (81) 指定国(国家): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW
- (84) 指定国(地区): ARIPO专利(GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚专利(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 欧洲专利(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI专利(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)
- 本国际公布:  
— 包括国际检索报告。
- 所引用双字母代码和其它缩写符号, 请参考刊登在每期PCT公报期起始的“代码及缩写符号简要说明”。

(54) Title: A HEAVY METAL CHELATE COMPOSITION CONTAINING CHITOSAN DERIVATIVES AND USES THEREOF

(54) 发明名称: 一种含有壳聚糖衍生物的重金属螯合剂组合物及其应用

(57) Abstract: The invention provides a heavy metal chelate composition, which contains 1-100wt% of chitosan derivatives with at least of one dithioc acid group, and 0-99wt% of polyamine derivatives with at least of one dithioc acid group. The heavy metal chelate composition applies to the processing for the waste water and the mud which contains the heavy metal ions, the flying ash caused by burning away the refuse, or the soil polluted by the heavy metal ions.

(57) 摘要

本发明提供了含有壳聚糖衍生物的重金属螯合剂组合物, 该组合物含有:

组分	含量 WT%
带有至少一个二硫代甲酸根的壳聚糖衍生物	1-100
带有至少一个二硫代甲酸根的多胺衍生物	0-99
该重金属螯合剂组合物适用于含重金属离子的废水及污泥, 垃圾焚烧飞灰或被重金属离子污染的土壤的处理。	



WO 2004/013219 A1

## 一种含有壳聚糖衍生物的重金属螯合剂组合物及其应用

### 发明领域

- 5 本发明属于环境保护领域，特别属于含有有害重金属离子废弃物或废水治理领域。具体地说，本发明涉及一种含有壳聚糖衍生物的重金属螯合剂组合物，及该组合物在含重金属离子的废水及污泥，垃圾焚烧飞灰或被重金属离子污染的土壤的处理中的应用。

### 10 技术背景

- 水是人类赖以生存的物质基础，是不可替代的最宝贵的自然资料。随着社会经济的发展，人类对淡水的需求迅速增加，但由于工业的高度发展，尤其是机械加工、矿山开采、冶金及化工行业的发展，含金属离子的工业废水对江、河、湖、海等水体的污染破坏也日趋严重，
- 15 其中，汞、铅、镉、铜、锌、锰、铬以及砷等重金属离子已在世界不同地区对人类健康构成严重危害，水资源危机正在困扰制约着许多国家和地区社会的可持续性发展。早在 50 年代初期，重金属的环境污染问题就引起了普遍关注，随着工业的高度发展，汞、铅、镉、铜、锌、锰、铬、砷等重金属离子对人类健康的危害日益严重。为此，人们对
- 20 重金属离子的治理越来越关注，提出了多种治理方法，其中应用最广泛的是化学沉降絮凝法，使用了很多种化学絮凝剂。但这类药剂多属于化学品如氢氧化钠、氢氧化钙等，其生产过程本身就会对环境造成污染，而且治理时所产生的含重金属的沉降物不稳定，容易溶解造成二次污染。所以，近年来世界各国制定了更严格的标准及规范以避免
- 25 废水中重金属离子的污染，强制要求废水中金属离子的含量必须低于所允许的浓度，并且也提出了各种办法以除去废水中的金属离子，这类工艺中为人熟知的有化学法（包括沉淀法、氧化还原法等）、离子树脂交换法、电解法、吸附法、反渗透法、蒸发浓缩法、生物法等。在这些方法中，属于物理学法的需要较多的专用设备，较大的
- 30 能耗，导致治理成本大幅上升，因而普遍采用的仍是化学沉淀法，而将重金属离子以金属氢氧化物或硫化物的形式沉淀出来。由于金属的

氢氧化物在水中具有一定的溶解度，所以难以全都清除金属离子，并且生成的沉淀物并不稳定，遇到酸雨等的作用时仍会部分溶解，造成二次污染。

5 本发明的目的之一就是提供一种重金属螯合剂，它可以与用沉淀法无法除去的微量的重金属离子生成稳定螯合物，并能快速絮凝沉降，从而很方便地从水中分离出来，所生成的螯合物化学性质稳定，不会二次降解造成新的污染。

10 另一方面，随着工业化和城市化步伐的加快，人类生产与生活过程中所产生的危险废弃物数量增长惊人，鉴于危险废弃物对环境造成污染的严重性，1983 年联合国环境规划署将其与酸雨、气候变暖和臭氧层保护并列为全球性环境问题，城市垃圾是危险废弃物的主要来源之一，城市垃圾无害化处理是治理废弃物污染的基本对策，对于人口密度大，城市集中的地区为减少占用耕地，保护地下水源，倾向于用垃圾焚烧替代垃圾填埋。在垃圾焚烧所产生的飞灰中富含重金属，为控制飞灰中危险成份的溶出，降低重金属离子向环境中的迁移和流失，15 最大限度地实现减量化和资源化，危险废弃物的稳定化与固化越来越受到重视。针对传统固化增容大的缺点，化学药剂稳定化技术正在加快研究开发。

20 本发明的另一目的就是提供一种用于垃圾飞灰、含重金属离子污染及被重金属离子污染的土壤进行稳定化处理的含壳聚糖衍生物的重金属螯合剂组合物，将该组合物与含重金属离子的废物混合，在一定条件下使废物中的重金属与螯合剂螯合，变成难以溶解的螯合物，以达到无害化处理的目的，满足进一步填埋处置的要求。

## 25 发明内容

因此，本发明的一个目的是提供一种用于含重金属离子的废水及污泥，垃圾焚烧飞灰和被重金属离子污染的土壤的处理的含有壳聚糖衍生物的重金属螯合剂组合物。所述组合物中壳聚糖衍生物的含量为大于等于 1% 至等于 100%（重量百分比），优选大于等于 1% 至等于 30 25%（重量百分比），其余成分为多胺衍生物。本发明采用由天然再生资源壳聚糖衍生物为主要成份生产重金属螯合剂，不仅为天然废弃物

的综合利用开拓了经济合理的新用途，而且处理过程中所形成的重金属螯合物化学性质稳定，易于固定化处理，不会造成二次污染。与国外通常采用的化学合成螯合剂相比，本发明制品还具有价格低，使用方法简便的优点。我国甲壳类物质资源丰富，已有数百家企业利用甲壳生产甲壳素和壳聚糖，但其应用开发才刚刚起步，利用甲壳素或壳聚糖再加工制成本发明的产品，不产生任何三废物质。

本发明的另一个目的是提供一种用于含重金属离子的废水及污泥、垃圾焚烧飞灰和被重金属离子污染的土壤的处理的含有壳聚糖衍生物和多胺衍生物的重金属螯合剂组合物。壳聚糖衍生物和多胺衍生物复配使用，拓宽了重金属离子的捕集范围，强化了协同效应，简化了使用方法，降低了治理成本，提高了治理效果。在本文中%WT意思是重量百分比。

本发明的再一个目的是提供一种处理含重金属离子的废水及污泥，垃圾焚烧飞灰和被重金属离子污染的土壤的方法。该方法使用了本发明的含有壳聚糖衍生物的重金属螯合剂组合物。

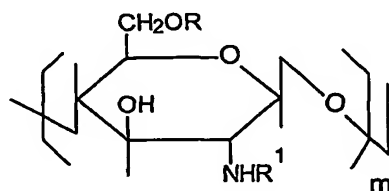
本发明的协同重金属螯合剂组合物含有下面的组份：

组分	含量%WT
带有至少一个二硫代甲酸根的壳聚糖衍生物	1-100
带有至少一个二硫代甲酸根的多胺衍生物	0-99

优选地，本发明的协同重金属螯合剂组合物含有下面的组份：

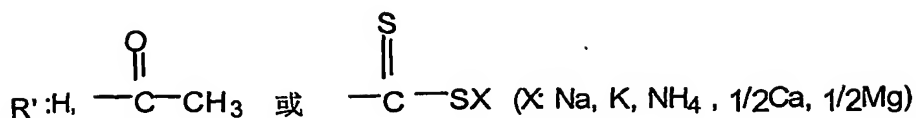
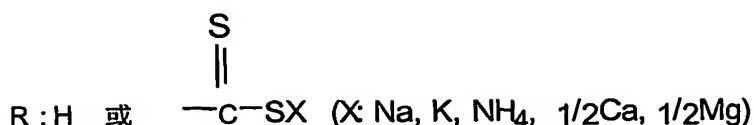
组分	含量%WT
带有至少一个二硫代甲酸根的壳聚糖衍生物	1-25
带有至少一个二硫代甲酸根的多胺衍生物	75-99

其中所述壳聚糖衍生物具有下面的通式 I：



通式 I

其中：



5

m: 10~100000 的整数。

10 本发明优选带有至少一个二硫代甲酸根的壳聚糖衍生物，特别是在壳聚糖分子 2 位碳氨基上或 6 位碳的羟基上带有至少一个二硫代甲酸根取代基的壳聚糖衍生物。

本发明所说的壳聚糖包括壳聚糖，壳寡糖或甲壳素。本发明所说的壳聚糖衍生物是指分子量大于等于 500 的壳聚糖衍生物、壳寡糖衍生物或甲壳素衍生物。

15 优选地，通式 I 的壳聚糖衍生物的官能度是 0.1 至 1.0mmol/g 壳聚糖。更优选地，通式 I 的壳聚糖衍生物的官能度是 0.2 至 0.8mmol/g 壳聚糖。

20 更优选地，通式 I 的壳聚糖衍生物是带有一个或多个二硫代甲酸钠，二硫代甲酸钾，二硫代甲酸铵，二硫代甲酸钙或二硫代甲酸镁的官能度是 0.1 至 1.0mmol/g 壳聚糖的壳聚糖衍生物，壳寡糖衍生物或甲壳素衍生物。

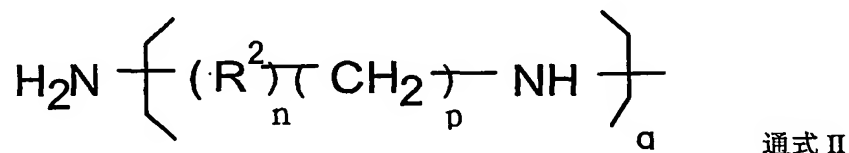
25 本发明的壳聚糖衍生物可以例如这样制备，由壳聚糖与二硫化碳在碱的存在下对氨基上的活泼氢取代所生成壳聚糖氨基硫代甲酸盐或对羟基进行黄原酸酯化所生成黄原酸盐。所述碱优选是元素周期表 I 族碱金属或者 II 族碱土金属的碳酸盐，碳酸氢盐，氢化物，氢氧化物，更优选氢氧化钠或者氢氧化钾。本发明所用来制备壳聚糖衍生物的壳聚糖是指分子量大于 500 的壳聚糖、壳寡糖或甲壳素。

本发明所述带有至少一个二硫代甲酸根的多胺衍生物优选分子量在 500 以下的多胺。本发明所说的带有至少一个二硫代甲酸根的多胺

衍生物是指在多胺的氨基上带有至少一个二硫代甲酸根取代基的多胺。

本发明的多胺衍生物可以例如这样制备，使二胺类化合物或者多胺类化合物与碱性水溶液反应，再滴加二硫化碳，产生带有至少一个二硫代甲酸根的多胺衍生物。所述碱性水溶液优选元素周期表 I 族碱金属或者 II 族碱土金属碳酸盐，碳酸氢盐，氢化物，氢氧化物的水溶液，更优选氢氧化钠或者氢氧化钾水溶液。

用来制备本发明的多胺衍生物的二胺类化合物或者多胺类化合物包括脂肪族、脂环族或者芳香族二胺类化合物或者多胺类化合物。优选具有下面通式 II 的化合物：



其中：R<sup>2</sup> 代表芳香族环，脂肪族环，

n=0, 1 的整数，

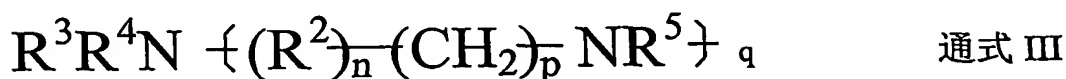
p=0~10 的整数，

q=1~10000 的整数。

其中芳香族环指具有 6—18 个碳原子的稠合的碳环或含有一个或多个氧、氮或硫为成环杂原子的杂环，优选苯环，萘环，上面可以带有一个或几个取代基，例如甲基，羟基，卤原子等。所述脂肪族环指具有 6—18 个碳原子的脂肪族碳环，优选环戊基，环己基，环庚基，环癸基等。

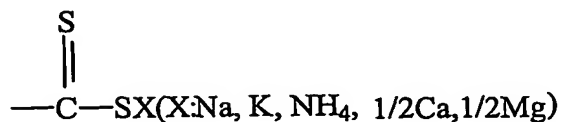
其中通式 II 的化合物优选是乙二胺、己二胺、二乙烯三胺、三乙烯四胺、环己二胺、苯二胺、聚乙二胺等。

由通式 II 的化合物生成的带有至少一个二硫代甲酸根的多胺衍生物具有通式 III：



其中：R<sup>2</sup> 代表芳香族环，脂肪族环，

$R^3$ ,  $R^4$  和  $R^5$  可以是相同或不同的, 各自代表 H 或



条件是  $R^3$ ,  $R^4$  和  $R^5$  不能同时是氢,

- 5             $n=0, 1$  的整数,  
               $p=0\sim 10$  的整数,  
               $q=1\sim 10000$  的整数。

其中所述芳香族环, 脂肪族环的定义和对通式 II 的化合物中的定义相同。

- 10        优选地, 通式 III 的多胺衍生物的官能度是 1.0 至 1.5mol/mol 多胺衍生物。更优选地, 通式 III 的多胺衍生物的官能度是 1.0 至 2.0mol/mol 多胺衍生物。

- 更优选地, 通式 III 的多胺衍生物是带有一个或多个二硫代甲酸钠, 二硫代甲酸钾, 二硫代甲酸铵, 二硫代甲酸钙或二硫代甲酸镁的官能度是 1.0 至 1.5mol/mol 多胺衍生物的多胺衍生物。
- 15

采用本发明的重金属螯合剂组合物处理含重金属离子的废水时, 可将适量本品投入到污水处理池中, 搅拌, 静置, 将沉降下的污染滤出即可, 使用本品处理飞灰, 可将本品喷入飞灰捏合机中与飞灰(加适量水)充分捏合即可。

20

## 实施例

### 实施例 1

- 称取分子量约为 10000 的壳聚糖 5g, 放入带有回流冷凝器、温度计的四口烧瓶中, 加水 500ml, NaOH 2.5g, 搅拌, 升温至 35℃, 再滴加二硫化碳 5ml, 在 40℃ 下反应 3 小时, 升温至 80℃, 反应 8 小时, 停止加热, 降至室温, 反应产物即为带有二硫代氨基甲酸钠的壳聚糖的水溶液。过滤, 真空干燥, 得到产物。经分析, 该带有二硫代氨基甲酸钠的壳聚糖衍生物的官能度是 0.63mmol/g 壳聚糖。
- 25

元素分析: S:4.04%

## 实施例 2

称取分子量为 15000 的壳聚糖 10g, 放入带有回流冷凝器、温度计的四口烧瓶中, 加水 1500ml, KOH 2.5g, 搅拌, 升温至 45℃, 再滴加二硫化碳 5ml, 在 40℃下反应 3 小时, 升温至 80℃, 反应 10 小时, 停止加热, 降至室温, 反应产物即为带有二硫代氨基甲酸钾的壳聚糖的水溶液。过滤, 真空干燥, 得到产物。经分析, 该带有二硫代氨基甲酸的壳聚糖衍生物的官能度是 0.39mmol/g 壳聚糖。

元素分析: S: 2.53%

## 10 实施例 3

称取分子量约为 5000 的甲壳素 10g, 放入带有回流冷凝器、温度计的四口烧瓶中, 加水 200ml,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  1.5g, 搅拌, 升温至 40℃, 再滴加二硫化碳 2.5ml, 在 45℃下反应 2 小时, 升温至 70℃, 反应 6 小时, 停止加热, 降至室温, 反应产物即为带有二硫代氨基甲酸钙的甲壳素的水溶液。过滤, 真空干燥, 得到产物。经分析, 该带有二硫代氨基甲酸钙的甲壳素衍生物的官能度是 0.76mmol/g 甲壳素。

元素分析: S: 3.21%

## 实施例 4

20 称取乙二胺 60g, 放入带有回流冷凝器, 温度计的四口烧瓶中, 加入 20% 的 NaOH 水溶液 200ml, 搅拌 30 分钟, 再滴加二硫化碳 80 克, 在 40℃下反 3 小时, 再升温至 50℃反应 2 小时, 降至室温, 得到水溶液, 蒸发, 干燥, 得产物, 经核磁共振谱分析, 该产物即为乙二胺二(二硫代氨基甲酸钠)。

25 元素分析: C: 24.76%, H: 3.05%, N: 15.38%, S: 32.77%

## 实施例 5

称取环己二胺 120g, 放入带有回流冷凝器, 温度计的四口烧瓶中, 加入 10% 的 KOH 水溶液 400ml, 搅拌 40 分钟, 再滴加二硫化碳 180



克, 在 40℃下反应 4 小时, 再升温至 50℃反应 2 小时, 降至室温, 得到水溶液, 蒸发, 干燥, 得产物, 经核磁共振谱分析, 该产物即为环己二胺二(二硫代氨基甲酸钾)。

元素分析: C:34.15%, H:4.19%, N:10.48%, S:22.68%

5

#### 实施例 6

称取苯二胺 150g, 放入带有回流冷凝器, 温度计的四口烧瓶中, 加入 10%的 KOH 水溶液 400ml, 搅拌 120 分钟, 再滴加二硫化碳 300 克, 在 45℃下反应 12 小时, 再升温至 55℃反应 4 小时, 降至室温, 得到水溶液, 蒸发, 干燥, 得产物, 经核磁共振谱分析, 该产物即为苯二胺二(二硫代氨基甲酸钾)。

10

元素分析: C:35.15%, H:3.20%, N:11.25%, S:20.31%

#### 实施例 7

称取聚乙二胺 1200g, 放入带有回流冷凝器, 温度计的四口烧瓶中, 加入 10%的 NaOH 水溶液 1500ml, 搅拌 40 分钟, 再滴加二硫化碳 1800 克, 在 40℃下反应 10 小时, 再升温至 50℃反应 2 小时, 降至室温, 得到水溶液, 蒸发, 干燥, 得产物, 经核磁共振谱分析, 该产物即为聚乙二胺二(二硫代氨基甲酸钾)。

15

元素分析: S:27.65%

20

#### 实施例 8

取实施例 1 制备的壳聚糖衍生物 100mg, 加水 50ml 稀释, 制成重金属螯合剂组合物稀释液, 备用。

25

取含银废水 200ml, 测定其银离子含量为 200mg/l, 滴入上述重金属螯合剂组合物稀释液 5.0ml, 搅拌 5 分钟, 静置 30 分钟, 过滤出沉淀, 再次测定滤液中银离子含量降为 0.9mg/l。

#### 实施例 9

取实施例 1 制备的壳聚糖衍生物 20mg, 实施例 3 制备的乙二胺衍生物 980mg, 加水 10ml 稀释, 制成重金属螯合剂组合物稀释液, 备用。

30

取含银废水 200ml, 测定其银离子含量为 200mg/l, 滴入上述重金属螯合剂组合物稀释液 1.0ml, 搅拌 5 分钟, 静置 30 分钟, 过滤出沉淀, 再次测定滤液中银离子含量降为 0.7mg/l。

#### 5 实施例 10

取实施例 2 制备的壳聚糖衍生物 1.0g, 以其中壳聚糖衍生物重量百分比含量为 7%, 苯二胺衍生物重量百分比含量为 93%的比例加入苯二胺二(二硫代氨基甲酸钾), 加水 10ml 稀释, 备用。

10 取垃圾焚烧飞灰 100g, 测定其中铅含量为 500ppm, 锌 300ppm, 铜 120ppm, 镉 100ppm, 取飞灰 50g 加入水 5ml, 重金属螯合剂组合物稀释液 5ml, 充分搅拌, 捏合 20 分钟, 做为测试样品, 另外 50g 飞灰作为对照样品, 分别按照美国 TCLP 标准进行溶出试验, 用原子吸收光谱测定重金属含量, 测定结果见表:

	金属溶出量 (ppm)			
	铅	锌	铜	镉
测试样品	0.5	0.4	未检出	未检出
对照样品	25	11.5	0.5	0.2

#### 15 实施例 11

取实施例 1 制备的壳聚糖衍生物 0.6g, 以其中壳聚糖衍生物重量百分比含量为 14%, 聚乙烯亚胺衍生物重量百分比含量为 86%的比例加入聚乙二胺二(二硫代氨基甲酸钾), 加水 10ml 稀释, 备用。

20 取某电镀厂含镍废水 200ml, 测定其中镍含量为 123ppm, 加入上述重金属螯合剂组合物稀释液 1.2ml, 搅拌 5 分钟, 静置 30 分钟, 过滤除去沉降物, 测定滤液中镍含量降为 2.8ppm。

#### 实施例 12

25 取本发明重金属螯合剂组合物 10ml, 其中实施例 2 制备的壳聚糖衍生物含量为 65%(重量), 环己二胺二(二硫代氨基甲酸钾)含量为 35%(重量), 用去离子水稀释到 100ml 备用。

取铅含量为 174ppm, pH 值为 4.5 的水溶液试样 200ml 放入烧杯中, 加入上述组合物稀释液 1.5ml, 搅拌 5 分钟, 停止搅拌后可以观察到在

2 秒钟以内有大量黑色絮凝物沉降下来。静置 30 分钟后过滤，滤液澄清无色透明，经原子吸收分光光度计分析，其中铅离子浓度降为 0.1ppm。

#### 5 实施例 13

取实施例 1 制备的壳聚糖衍生物 100mg，实施例 3 制备的乙二胺衍生物 2mg，加水 10ml 稀释，制成重金属螯合剂组合物稀释液，备用。

取含银废水 200ml，测定其银离子含量为 200mg/l，滴入上述重金属螯合剂组合物稀释液 1.0ml，搅拌 5 分钟，静置 30 分钟，过滤出沉淀，再次测定滤液中银离子含量降为 0.9mg/l。

#### 实施例 14

取实施例 3 制备的甲壳素衍生物 1.0g，以其中甲壳素衍生物重量百分比含量为 10%，聚乙烯亚胺衍生物重量百分比含量为 90%的比例加入聚乙二胺二（二硫代氨基甲酸钾），加水 10ml 稀释，备用。

取垃圾焚烧飞灰 100g，测定其中铅含量为 500ppm，锌 300ppm，铜 120ppm，镉 100ppm，取飞灰 50g 加入水 5ml，重金属螯合剂组合物稀释液 5ml，充分搅拌，捏合 20 分钟，做为测试样品，另外 50g 飞灰作为对照样品，分别按照美国 TCLP 标准进行溶出试验，用原子吸收光谱测定重金属含量，测定结果见表：

	金属溶出量 (ppm)			
	铅	锌	铜	镉
测试样品	0.8	0.9	未检出	未检出
对照样品	25	11.5	0.5	0.2

## 权利要求

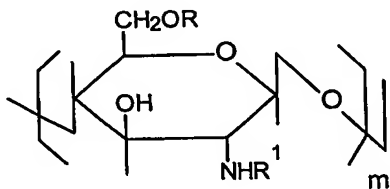
1、一种含有壳聚糖衍生物的重金属螯合剂组合物，其中该组合物含有：

组份	含量 (wt%)
带有至少一个二硫代甲酸根的壳聚糖衍生物	1-100
带有至少一个二硫代甲酸根的多胺衍生物	0-99

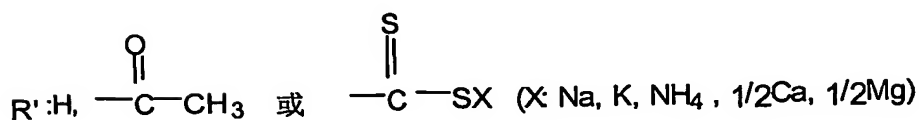
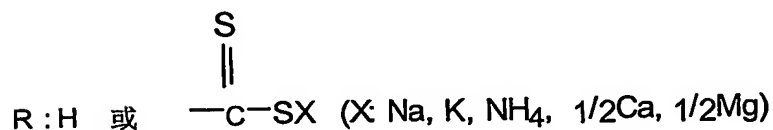
2、按照权利要求 1 的组合物，其中所述带有至少一个二硫代甲酸根的壳聚糖衍生物是指在壳聚糖分子的所有糖环上的 2 碳氨基上或 6 位碳的羟基上带有至少一个二硫代甲酸根取代基的壳聚糖衍生物。

3、按照权利要求 1 的组合物，其中所述至少带有一个二硫代甲酸根的多胺衍生物是指在多胺的氨基上至少带有一个二硫代甲酸根取代基的多胺。

4、按照权利要求 1 的组合物，其中所述带有至少一个二硫代甲酸根的壳聚糖衍生物具有通式 I:

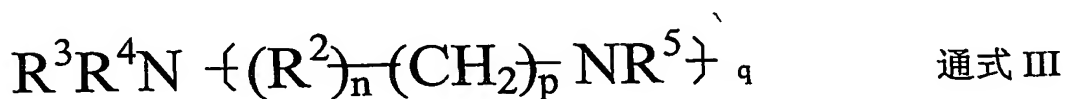


其中：



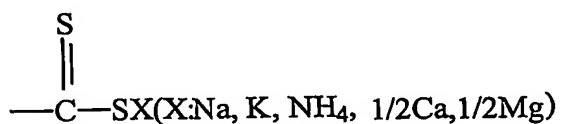
m: 10~100000 的整数。

5、按照权利要求 1 的组合物，其中所述带有至少一个二硫代甲酸根的多胺衍生物具有通式 III:



其中:  $R^2$  代表芳香族环, 脂肪族环,

$R^3$ ,  $R^4$  和  $R^5$  可以是相同或不同的, 各自代表 H 或



条件是  $R^3$ ,  $R^4$  和  $R^5$  不能同时是氢,

$n=0, 1$  的整数,

$p=0\sim 10$  的整数,

$q=1\sim 10000$  的整数。

6、根据权利要求 1 或 2 的组合物，其中所述壳聚糖衍生物是指分子量大于 500 的壳聚糖衍生物、壳寡糖衍生物或甲壳素衍生物。

7、根据权利要求 1 或 3 的组合物，其中所述至少一个二硫代甲酸根的多胺衍生物是分子量在 500 以下的多胺。

8、根据权利要求 1 或 2 的组合物，其中所述壳聚糖衍生物是带有一个或多个二硫代甲酸钠，二硫代甲酸钾，二硫代甲酸铵，二硫代甲酸钙或二硫代甲酸镁的壳聚糖的壳聚糖衍生物，壳寡糖衍生物或甲壳素衍生物。

9、根据权利要求 4 的组合物，其中所述壳聚糖衍生物是官能度是 0.1 至 1.0mmol/g 的壳聚糖。

10、根据权利要求 1 或 3 的组合物，其中所述至少一个二硫代甲酸根的多胺衍生物是带有一个或多个二硫代甲酸钠，二硫代甲酸钾，二硫代甲酸铵，二硫代甲酸钙或二硫代甲酸镁的多胺衍生物。

5 11、根据权利要求 5 的组合物，其中所述至少一个二硫代甲酸根的多胺衍生物是官能度是 1.0 至 1.5mol/mol 多胺衍生物。

12、一种处理含重金属离子废水的方法，其中使权利要求 1 所述的含有壳聚糖衍生物的重金属螯合剂组合物与所述废水混合。

10

13、一种处理污泥的方法，其中使权利要求 1 所述的含有壳聚糖衍生物的重金属螯合剂组合物与所述污泥混合。

15 14、一种处理垃圾焚烧飞灰的方法，其中使权利要求 1 所述的含有壳聚糖衍生物的重金属螯合剂组合物与所述垃圾焚烧飞灰混合。

15、一种处理被重金属离子污染的土壤的方法，其中使权利要求 1 所述的含有壳聚糖衍生物的重金属螯合剂组合物与所述污染的土壤混合。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN03/00589

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC7 C08L5/08, C09K5/17, C02F1/62, 11/14, B09B3/00, B09C1/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC C08L5/00, 5/08, C08B37/06, C02F1/00, 1/62, 1/52, 11/00, 11/14, C09K5/17, 5/00, B01J20/22, 20/24, B09B3/00, B09C1/00, 1/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP62-262743A(Lion Corp.), 14, Nov. 1987(14.11.1987), example 1—6	1,2,4,6,8,9,12-15
Y		3,5,7,10,11
X	JP9-174020A(MIYOSHI YUSHI KK), 08, Jul. 1997(08.07.1997), example 7 and 8	1,2,4,6,8,9,12-15
Y		3,5,7,10,11
X	JP62-266196A(Lion Corp.), 18, Nov. 1987(18.11.1987), example 1—9	1,2,4,6,8,9,12-15
Y		3,5,7,10,11
Y	JP9-040936A(MIYOSHI YUSHI KK), 10, Feb. 1997(10.02.1997), example 1-11	3,5,7,10,11

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim (S) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
12.Dec.,2003

Date of mailing of the international search report

25 DEC 2003 (25.12.03)

Name and mailing address of the ISA/CN  
6 Xitucheng Rd., Jimen Bridge, Haidian District,  
100088 Beijing, China  
Facsimile No. 86-10-62019451

Authorized officer

Telephone No. 86-10-62093057

Zhu Fang

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN03/00589

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP581164A(MIYOSHI YUSHI KK),02.Feb..1994(02.02.94),example 1—4	1,2,4,6,8,9,12-15
Y	EP211305A(MIYOSHI YUSHI KK),21.Jul.1987(21.07.87),example 1—20	1,2,4,6,8,9,12-15
Y	US5387365(MIYOSHI YUSHI KK),07.Feb.1995(07.02.95),example1-17	1,2,4,6,8,9,12-15
A	US2168375(Visking corp.),09.09.37(09.09.37), claim1	1,2,4,6,8,9,12-15
A	JP5-50055A(MIYOSHI YUSHI KK),02, March 1993(02.03.93), example 1-4	1,2,4,6,8,9,12-15



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
 Information on patent family members

 International application No.  
 PCT/CN03/00589

Patent document cited in research report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP62-262743A	14.11.1987	none	
JP9-174020A	08.07.1997	none	
JP62-266196A	18.11.1987	none	
JP9-040936A	10.02.1997	none	
EP581164A	02.02.1994	US5395896	07.03.1995
		JP6-49636A	22.02.1994
		AU4208593A	03.02.1994
EP211305A	21.07.1987	US4731187	15.03.1988
		JP62-033590A	13.02.1987
US5387365	07.02.1995	EP433580A	26.06.1991
		JP3-231921A	15.10.1991
US21683757	09.09.1937	none	
JP5-50055A	02.03.1993	JP3243261B2	07.01.2002

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN03/00589

A. 主题的分类

IPC7 C08L5/08, C09K5/17, C02F1/62, 11/14, B09B3/00, B09C1/02

按照国际专利分类表(IPC)或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类

B. 检索领域 IPC C08L5/00, 5/08, C08B37/06, C02F1/00, 1/62, 1/52, 11/00, 11/14, C09K5/17, 5/00, B01J20/22, 20/24, B09B3/00, B09C1/00, 1/02

检索的最低限度文献(标明分类体系和分类号)

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称和, 如果实际可行的, 使用的检索词)

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求编号
X Y	JP 昭 62-262743A(Lion Corp.), 14, 11 月 1987(14.11.1987), 实施例 1—6	1, 2, 4, 6, 8, 9, 12-15 3, 5, 7, 10, 11
X Y	JP 平 9-174020A(MIYOSHI YUSHI KK), 08, 07 月 1997(08.07.1997), 实施例 7 和 8	1, 2, 4, 6, 8, 9, 12-15 3, 5, 7, 10, 11
X Y Y	JP 昭 62-266196A(Lion Corp.), 18, 11 月 1987(18.11.1987), 实施例 1—9	1, 2, 4, 6, 8, 9, 12-15 3, 5, 7, 10, 11
Y	JP 平 9-040936A(MIYOSHI YUSHI KK), 10, 02 月 1997(10.02.1997), 实施例 1-11	3, 5, 7, 10, 11

☒ 其余文件在 C 栏的续页中列出。


☒ 见同族专利附件。

\* 引用文件的专用类型:  
 “A”明确叙述了被认为不是特别相关的一般现有技术的文件  
 “B”在国际申请日的当天或之后公布的在先的申请或专利  
 “L”可能引起对优先权要求的怀疑的文件, 为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件  
 “O”涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件  
 “P”公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件  
 “T”在申请日或优先权日之后公布的在后文件, 它与申请不相抵触, 但是引用它是为了理解构成发明基础的理论或原理  
 “X”特别相关的文件, 仅仅考虑该文件, 权利要求所记载的发明就不能认为是新颖的或不能认为是有创造性  
 “Y”特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 权利要求记载的发明不具有创造性  
 “&”同族专利成员的文件

国际检索实际完成的日期  
12.12 月 2003(12.12.2003)

国际检索报告邮寄日期  
25.12月2003 (25.12.03)

国际检索单位名称和邮寄地址  
ISA/CN  
中国北京市海淀区西土城路 6 号(100088)  
传真号: 86-10-62019451

授权官员  
  
 电话号码: 86-10-62093057

国际检索报告

国际申请号  
PCT/CN03/00589

C(续). 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求编号
Y	EP581164A(MIYOSHI YUSHI KK),02.02 月.1994(02.02.94),实施例 1-4	1,2,4,6,8,9,12-15
Y	EP211305A(MIYOSHI YUSHI KK),21.07 月.1987(21.07.87),实施例 1-20	1,2,4,6,8,9,12-15
Y	US5387365(MIYOSHI YUSHI KK),07.Feb.1995(07.0.2.95),实施例 1-17	1,2,4,6,8,9,12-15
A	US2168375(Visking corp.),09.09 月.37(09.09.37), 权利要求 1	1,2,4,6,8,9,12-15
A	JP 平 5-50055A(MIYOSHI YUSHI KK),02,03 月 1993(02.03.93), 实施例 1-4	1,2,4,6,8,9,12-15

国际检索报告  
关于同族专利成员的情报

国际申请号  
PCT/CN03/00589

检索报告中引用的 专利文件	公布日期	同族专利成员	公布日期
JP 昭 62-262743A	14.11.1987	无	
JP 平 9-174020A	08.07.1997	无	
JP 昭 62-266196A	18.11.1987	无	
JP 平 9-040936A	10.02.1997	无	
EP581164A	02.02.1994	US5395896 JP 平 6-49636A	07.03.1995 22.02.1994
EP211305A	21.07.1987	AU4208593A US4731187	03.02.1994 15.03.1988
US5387365	07.02.1995	JP 昭 62-033590A EP433580A JP 平 3-231921A	13.02.1987 26.06.1991 15.10.1991
US21683757	09.09.1937	无	
JP 平 5-50055A	02.03.1993	JP3243261B2	07.01.2002